

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-006947

(43)Date of publication of application : 11.01.1989

(51)Int.Cl.

G03C 1/72
 C08G 69/26
 C08G 73/22
 C08K 5/23
 C08L 79/04
 G03C 1/00
 G03F 7/08

(21)Application number : 63-118030

(71)Applicant : SIEMENS AG

(22)Date of filing : 13.05.1988

(72)Inventor : AHNE HELLMUT
HAMMERSCHMIDT ALBERT

(30)Priority

Priority number : 87 3716627 Priority date : 18.05.1987 Priority country : DE

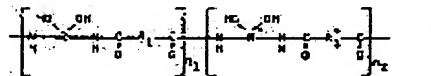
(54) HEAT-RESISTANT POSITIVE RESIST AND PRODUCTION OF HEAT-RESISTANT RELIEF STRUCTURE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a characteristic spectrum showing resistance against high temp., and especially to obtain high solubility by using a specified hydroxy polyamide as a polybenzo oxazole precursor.

CONSTITUTION: A hydroxy polyamide expressed by formula I is used as a polybenzo oxazole precursor. In formula I, R, R*, R1, R1* are aromatic groups, n1, n2 are 1 to 100, R1 ≠ R1 and/or R1 ≠ R1*.

This hydroxy polyamide is a polycondensation product produced from an aromatic diamino dihydroxy compd. and an aromatic dicarboxylic acid or dicarboxylic acid chloride, and more particularly, it is a co-condensation product. Thereby, a positive resist having heat resistance or resistance against high temp. and excellent solubility can be obt'd.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-6947

⑪ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和64年(1989)1月11日
G 03 C 1/72	3 2 1	7267-2H	
C 08 G 69/26	NSL	8416-4J	
73/22	NTR	8016-4J	
C 08 K 5/23			
C 08 L 79/04	LRA	8016-4J	
G 03 C 1/00	3 1 1	7267-2H	
G 03 F 7/08	1 0 3	6906-2H	審査請求 未請求 請求項の数 12 (全5頁)

⑭ 発明の名称 耐熱性のポジ型レジスト及び耐熱性のレリーフ構造体の製造方法

⑮ 特 願 昭63-118030

⑯ 出 願 昭63(1988)5月13日

優先権主張 ⑰ 1987年5月18日 ⑱ 西ドイツ(DE) ⑲ P3716627.1

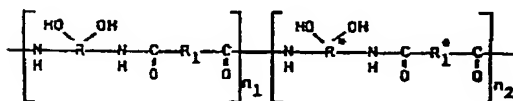
⑳ 発 明 者 ヘルムート、アーネ ドイツ連邦共和国レッテンバツハ、ハイデシュトラッセ6
㉑ 発 明 者 アルベルト、ハンマー ドイツ連邦共和国エルランゲン、コブルガーシュトラッセ
シユミツト 47
㉒ 出 願 人 シーメンス、アクチエ ドイツ連邦共和国ベルリン及ミュンヘン(番地なし)
ンゲゼルシャフト
㉓ 代 理 人 弁理士 富 村 潔

明 細 書

1. 発明の名称 耐熱性のポジ型レジスト及び耐熱性のレリーフ構造体の製造方法

2. 特許請求の範囲

- 1) オリゴマー及び／又はポリマーのポリベンゾオキサゾール前駆体及びジアゾキノンをベースとする耐熱性のポジ型レジストにおいて、ポリベンゾオキサゾール前駆体が次の構造式:



(式中R、R^{*}、R₁及びR₁^{*}は芳香族基であり、n₁及びn₂は1~100、R≠R^{*}及び／又はR₁≠R₁^{*}である)のヒドロキシポリアミドであることを特徴とする耐熱性のポジ型レジスト。

- 2) ヒドロキシポリアミドが芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物及び芳香族ジカルボン酸又

はジカルボン酸クロリドから成る重合生成物であることを特徴とする請求項1記載のポジ型レジスト。

- 3) ヒドロキシポリアミドが3,3'-ジヒドロキシベンジジン、2,2'-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3'-ヘキサフルオロプロパン及びイソフタル酸ジクロリドから成る重合生成物であることを特徴とする請求項2記載のポジ型レジスト。

- 4) ジアゾキノンが6-ジアゾ-5(6)-オキソ-1-ナフタリンスルホン酸のエステル又はアミドであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1つに記載のポジ型レジスト。

- 5) ヒドロキシポリアミド対ジアゾキノンの重量比が1:20~20:1、有利には1:10~10:1であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1つに記載のポジ型レジスト。

- 6) 請求項1ないし5のいずれか1つに記載のポジ型レジストを層又は箔の型で基板上に施し、化学線でマスクを介して露光するか、又は光線、電子ビーム又はイオン線を導入して露光し、露光又は照射された層又は箔部分を溶解又は除去し、その際得られたレリーフ構造体を熱処理することを特徴とする耐熱性レリーフ構造体の製造方法。
- 7) ポジ型レジストを有機溶剤に溶かして基板上に施すことを特徴とする請求項6記載の方法。
- 8) 溶剤としてN-メチルピロリドンを使用することを特徴とする請求項7記載の方法。
- 9) 溶液に付着剤及び／又は湿潤剤を加えることを特徴とする請求項6ないし8のいずれか1つに記載の方法。
- 10) 溶液を遠心法により基板上に施すことを特徴とする請求項6ないし9のいずれか1つに記載の方法。
- 11) ガラス、金属、特にアルミニウム、プラス

酸化又は流動化に際して生じ得るような変化をしてはならず、むしろ形状安定であることが必要である。

例えばノボラックをベースとする通常のポジ型レジストは高濃を使用するのに適していない。それというのも高濃で酸化し、ポリマー鎖が崩壊するからである。また例えばドイツ連邦共和国特許第2308830号及び同第2437348号明細書から公知のような耐高熱性のネガ型レジストはネガティブに作用するフォトラックに固有の欠点、すなわちネガティブな側面、比較的長い露光時間、比較的僅かな溶解能及び経済的に好ましくない現像剤の使用を必要とするという欠点を有する。

ドイツ連邦共和国特許出願公開第2631535号明細書からポリアミドカルボン酸／ジアゾキノンベースとする耐熱性のポジ型レジストは公知である。しかしこのポジ型レジストは貯蔵可能性が限定され、アルカリ腐食液に対する安定性が不十分であり、また露光箇所と未露光箇所との間

ラック又は半導体材料から成る基板を使用することを特徴とする請求項6ないし10のいずれか1つに記載の方法。

- 12) レリーフ構造体を温度200～500℃、有利には300～400℃で熱処理すること
- を特徴とする請求項6ないし11のいずれか1つに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、オリゴマー及び／又はポリマーのポリベンゾオキサゾール前駆体及びジアゾキノンをベースとする耐熱性のポジ型レジスト並びにこの種のポジ型レジストから耐熱性のレリーフ構造体を製造する方法に関する。

(従来の技術)

耐熱性又は耐高熱性のフォトレジストは特に構造化された絶縁層を低価格で直接製造するために必要である。レジスト材料又は相応するレリーフ構造体は、その際使用される高温で分解してはならない。更にレリーフ構造体は、ポリマー材料の

の溶解能差が僅少であるという一連の欠点を有する。

上記の不十分な特性は、ポリオキサゾール及びジアゾキノンのオリゴマー及び／又はポリマー前駆体をベースとするポジ型レジストを使用した場合にはもはや生じない(欧州特許第0023662号明細書参照)。この場合ポリオキサゾール前駆体は芳香族及び／又は複素環式ジアミノジヒドロキシ化合物及びジカルボン酸クロリド又は-エステルから成る重縮合生成物であり、この場合ポリベンゾオキサゾールの前駆体が有利に使用される。

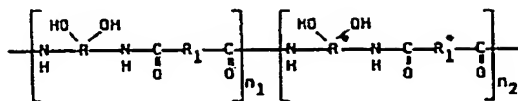
(発明が解決しようとする課題)

本発明の課題は、ポリベンゾオキサゾール前駆体及びジアゾキノンをベースとする価格的に好ましい耐高熱性ポジ型レジストの提供し、特に新たな特性スペクトル、特に高い溶解能を有するポジ型レジストを得ることにある。

(課題を解決するための手段)

この課題は本発明によれば、ポリベンゾオキサ

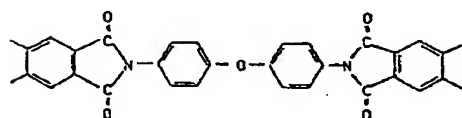
ゾール前駆体が次の構造式：



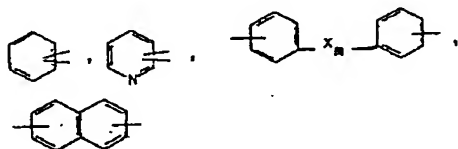
(式中R、R*、R₁およびR₁*は芳香族基であり、n₁及びn₂=1~100、RとR*及び/又はR₁とR₁*である)のヒドロキシポリアミドであることによって解決される。

上記形式のヒドロキシポリアミドは、芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物及び芳香族ジカルボン酸又はジカルボン酸クロリドから成る重合生成物、より厳密には共重合生成物である。この場合共重合生成物を構成するため常に2種のジアミノジヒドロキシ化合物か又は2種のジカルボン酸又はジカルボン酸クロリドを使用する。もちろん2種のジアミノジヒドロキシ化合物及び2種のジカルボン酸又はジカルボン酸クロリドを同時に構成に関与させることもできる。

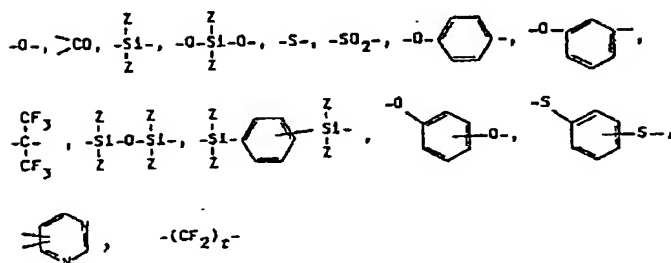
(発明の効果)



R₁及びR₁*は次のものを表すが、この場合H原子はC1又はBrによって置換されていてもよい。



この場合m=0又は1であり、Xは次のものを表す。

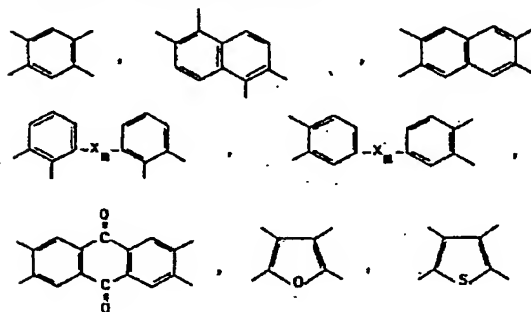


この場合Z=炭素原子数1~10のアルキル基又はアリール基であり、またr=2~18である。

本発明によるポジ型レジストは優れた溶解能を示す。更にこのポジ型レジストに含まれるヒドロキシポリアミドは調合が簡単でまたコスト的に有利に製造することができる。異なる形式のジカルボン酸又はジカルボン酸クロリド及び/又は異なる形式のジアミノジヒドロキシ化合物を同一のポリマー前駆体を使用することによって更に特殊な特性スペクトル、特に僅少な吸湿性及び良好な可溶性を得ることができる。

上記形式のヒドロキシポリアミドは有利には次の構造の芳香族基を有する。

R及びR*は次のものを表す。



ヒドロキシポリアミドは芳香族ジアミノジヒドロキシ化合物及び芳香族ジカルボン酸又はジカルボン酸クロリドから構成される。この場合ジアミノジヒドロキシ化合物としては3,3'-ジヒドロキシベンジジン及び2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンを使用するのが有利である。しかしこれらの化合物の異性体及び他のヒドロキシ基含有芳香族ジアミン例えば3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを使用することもできる。ジカルボン酸クロリドとしては有利にはイソフタル酸ジクロリドを使用するが、その他に例えばイソフタル酸、テレフタル酸及びそのジクロリドも使用することができる。

本発明によるポジ型レジストには光反応性添加物としてそれ自体公知の感光性ジアゾキノン、特にo-キノン-及びo-ナフトキノンジアジドを使用することができる(欧州特許第0023662号明細書参照)。6-ジアゾ-5(6)-オキ

ソ-1-ナフタリンスルホン酸のエステル又はアミド、特に β 、 β -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパンのビスナフトキノン-(1,2)-ジアジド-(2)-5-スルホン酸エステルを使用するのが有利である。この場合ヒドロキシポリアミド対ジアゾキノンの重量比は好ましくは1:20~20:1、有利には1:10~10:1である。

耐熱性レリーフ構造体を製造するため本発明によるポジ型レジストを層又は箔の形で基板上に施し、化学線でマスクを介して露光するか又は、光線、電子ビーム又はイオン線を導いて照射する。引続き露光又は照射された層又は箔部分を溶解又は除去し、次いでその際得られたレリーフ構造体を熱処理する。

フォトリジストは有利には有機溶剤に溶かして基板上に施すことができる。この場合溶剤としてはN-メチルピロリドンを使用するのが有利である。更に同様の性質を有する他の有機溶剤、例えばジメチルホルムアミド及びN、N-ジメチルア

セトアミド並びに上記溶剤の混合物を使用することもできる。

付着性及び/又は湿潤性を高めるために有利に添加剤を加えられていてもよい溶液は、遠心法で基板の上に施すことが好ましい。更に例えば浸漬、噴霧、ブラシ又はロール掛けのような他の被覆法を使用することもできる。また付着剤又は湿潤剤は溶液を塗布する前に直接基板の上に施してもよい。基板それ自体はガラス、金属特にアルミニウム、プラスチック又は半導体材料から成るのが有利である。

レジスト溶液の濃度は、0.01 μ m~数100 μ mの層厚を得ることができるように調整される。また例えば遠心被覆の場合、均一で良好な表面品質を得るには300~10000回転/分で1~100秒が適当であることを示す。

溶液を基板上に塗布した後、溶剤を除去する、すなわち乾燥する。これは室温又は高めた温度で行うことができる。従って溶剤は50~120℃の温度で除去することが有利である。溶剤を除去

する場合更に真空中で処理することもできる。

照射された層又は箔部分と照射されなかった部分との可溶性に十分な差異をもたらすため本発明によるポジ型レジストの場合、水銀高圧灯を使用する際には、使用したレジスト組成とその層厚との関連において露光時間は1~600秒で十分である。露光後、層又は箔の露光された部分を水-アルカリ性現像剤で溶解除去する。

本発明によるポジ型レジストによって輪郭の鮮明な画像、すなわちレリーフ構造体を得られ、これは熱処理により耐高熱性のポリベンゾオキサゾールに変わる。この場合一般に200~500℃の温度を選択する。この熱処理は300~400℃の温度で行うことが有利である。熱処理自体は一般に0.1~8時間、有利には1~4時間以内に実施する。

本発明方法により製造されたレリーフ構造体は、半導体デバイス上の不活性化層、保護回路及び厚膜回路、多層回路上のハンダ保護層、層回路の構成部分としての絶縁層及び、導電性及び/又は半

導電性及び/又は絶縁性のベース材料上の微小絶縁層等を製造するために、特にマイクロエレクトロニクス分野又は一般に基板の微細加工に使用することができる。有利にはこの耐高熱性レリーフ構造体は湿式エッチング及び乾式エッチング処理無電流又は電気的金属析出法及び蒸着法用のマスクとしてまたイオン注入用マスクとして、更にはエレクトロニクス分野での絶縁層及び保護層として使用される。更にこのレリーフ構造体は例えば液晶ディスプレイでの配向層としてまた例えば蛍光スクリーンにおける表面走査のために、特にX線イメージインテンシファイアとして有利に使用することができる。

(実施例)

次に本発明を実施例により更に詳述する。

例 1

ポリマー前駆体の製造

2, 2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1, 1', 1', 3, 3, 3'-ヘキサフルオロプロパン60重量部及び3, 3'-ジヒドロ

キシベンジジン34.4重量部をN、N-ジメチル
アセトアミド650重量部に溶かした。ピリジン
140重量部を加えた後、この溶液に0℃で激し
く攪拌しながらイソフタル酸ジクロリド59.5重
量部（シクロヘキサノン265重量部に溶解）を
2時間以内に滴下した。引き続きこの粘性溶液を更
に0℃で1時間攪拌し、次いで室温で12時間放
置した。引き続き溶液を激しく攪拌しながら蒸留水
10000重量部に滴下した。その際生じた樹脂
を吸引濾別し、真空中で乾燥し、メタノールで洗
浄した。

例 2

レリーフ構造体の製造

例1で製造したポリマー3重量部及び光反応性
成分として β 、 β -ビス-（4-ヒドロキシフェ
ニル）-プロパンのビス-ナフトキノ-（1，
2）-ジアジド-（2）-5-スルホン酸エステ
ル0.6重量部からなるレジスト液（N-メチルピ
ロリドン13重量部に溶解）を、0.8 μ m フィル
タにより濾過した。次いで仕上げた溶液を300

0回転/分で、付着剤を備えたシリコンウェハ上
に遠心塗布し、80℃で15分間乾燥した（膜厚
1.6 μ m）。被覆されたシリコンウェハを350
W水銀高圧灯（性能25mW/cm²）で6~7秒間
接触露光し、35秒間現像し（現像剤はシブレイ
・ミクロボジット（Shipley Microposit）303
を使用し、水で1:40に希釈）、400℃で熱
処理した。その際微細な耐高熱性構造体を得られ
た（<1.6 μ m）。

熱処理したポリマーは次の特性を示した（r.F.
-相対湿度）。

誘電率： ϵ 25℃、0% r.F.=2.9

損失角： $\tan \delta$ 25℃、0% r.F.= 3.9×10^{-3}

吸湿度：0%→100% r.F.=2.2%（25℃で）

・4118) 代理人 井理士 高村

